

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

U9/869133
PCT/JP99/07210
REC'D 10 MAR 2000
WIPO.01.00 PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1998年12月25日

出願番号
Application Number:

平成10年特許願第369004号

出願人
Applicant(s):

日本パーカライジング株式会社

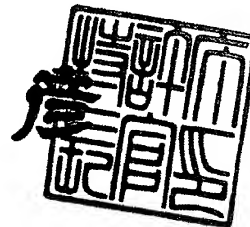
EKU

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 2月25日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特2000-3009508

【書類名】 特許願

【整理番号】 10P-05

【提出日】 平成10年12月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D163/00
C09D 5/00
C09D123/02
C09D175/06
C10M111/06

【発明の名称】 耐傷つき性に優れた潤滑皮膜形成用水系金属表面処理組成物

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本パーカライジング株式会社内

【氏名】 木下 康弘

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本パーカライジング株式会社内

【氏名】 森田 良治

【特許出願人】

【識別番号】 000229597

【氏名又は名称】 日本パーカライジング株式会社

【代表者】 里見 豊

【代理人】

【識別番号】 100093252

【弁理士】

【氏名又は名称】 山本 忠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 055295

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9200391

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐傷つき性に優れた潤滑皮膜形成用水系金属表面処理組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 樹脂骨格中にビスフェノール骨格とカルボキシル基を含有し、かつ、平均分子量が3000以上水系ウレタン樹脂で、該樹脂合成時のイソシアネートの反応に係わる窒素含有率が2～13重量%の範囲であり、かつ、該樹脂合成時のイソシアネートの反応に係わる窒素元素中のウレア結合に係る窒素元素の比であるウレア結合の窒素/イソシアネートの反応に係わる窒素が10/100～90/100の範囲にある水系ウレタン樹脂と、(b) 硬化剤と、(c) シリカと、(d) ポリオレフィンワックスとを含有し、かつ、全固形分重量(e) に対する(a) + (b) の固形分重量%が50～95%、(a) の骨格中に含まれるカルボキシル基の当量に対する(b) 中の官能基の当量比が0.10～1.00、(e) に対する(c) の固形分重量%が3～40%、および(e) に対する(d) の固形分重量%が2～30%であることを特徴とする耐傷つき性に優れた潤滑皮膜形成用水系金属表面処理組成物。

【請求項2】 前記水系ウレタン樹脂の窒素含有率が5～10重量%の範囲である、請求項1に記載の水系金属表面処理組成物。

【請求項3】 前記硬化剤が、エポキシ基、またはイソシアネート基から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する、請求項1に記載の水系金属表面処理組成物。

【請求項4】 前記水系ウレタン樹脂中のカルボキシル基の量が、該樹脂固形分当りの酸価換算で10～50である、請求項1に記載の水系金属表面処理組成物。

【請求項5】 前記ポリオレフィンワックス化価が30以下または0であり、かつ、分岐構造を有する請求項1に記載の水系金属表面処理組成物。

【請求項6】 前記ポリオレフィンワックスが、平均粒径が0.1～7.0 μmの範囲である、請求項1に記載の水系金属表面処理組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐傷つき性に優れた潤滑皮膜形成用水系金属表面处理組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、冷延鋼板または亜鉛系めっき鋼板は、例えば家電、自動車、建材などの加工組立メーカーで多用されているが、少なからずプレス成形等の成形加工が行われた後、塗装組立が行われている。しかしながら、素材によっては成形加工が不十分なものもあり、成形加工の工程で、プレス油に代表される潤滑剤を塗布し、目的とする成形加工性を達成している。ただし、その後塗装組立を行う場合は、塗布した潤滑剤が脱脂工程で除去できるものを使用しなければならない。

【0003】

このため、近年、省工程化、コスト低減、作業環境改善の目的で、プレス油を使用せずに予めワックス系の潤滑剤を板表面に塗布した鋼板が製造されている。しかしながら、ワックス系潤滑剤は、次工程の脱脂工程での除去が必要であり、プレス油の場合よりプレス環境は改善されるが良好であるとは言えない。このため、さらに適切な潤滑面を有した機能性表面处理鋼板が開発されている。この鋼板は、潤滑性の良好な有機樹脂を主成分とする組成物の薄膜が塗布されたもので、プレス油などの潤滑剤の塗布を必要とせず成形加工が可能で、かつその後の脱脂工程および塗装下地処理を必要としない表面处理鋼板である。

【0004】

この機能性表面处理鋼板にかかわる従来技術として、(1)特開昭61-231177号、特開昭61-279687号、特開昭62-33781号、(2)特開昭62-289274号、(3)特開昭60-103185号、(4)特公平6-92567号、(5)特公平6-104799号、(6)特開平6-292859号の公報に開示されている技術があるので、以下に概説する。

【0005】

(1)の各公報に開示された技術は、一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{COOR}_2$ で表される

単量体と α 、 β 不飽和カルボン酸単量体とこれらと共重合可能な単量体からなる乳化重合体にシランカップリング剤及び／又はチタンカップリング剤、クロム酸塩、シリカゾル、微粒子有色顔料及び固体潤滑剤を含有する皮膜が鋼板表面上に形成されていることを特徴とする表面処理鋼板に関するものである。このようにして得られた皮膜は、折り曲げ加工や張り出し加工等比較的軽度の加工に対しては有効であるが、プレス成形に代表される絞り加工やしごき加工等の強加工時には摺動面が100℃以上になり、樹脂皮膜層が剥離しやすくなり、樹脂剥離粉が金型、プレス成形品表面に付着して、加工後の外観を損なうという問題がある。

(2)に開示された公報は、亜鉛系めっき鋼板上にウレタン系樹脂及び二酸化珪素の複合物質又は混合物質を主成分とする皮膜層を設けたことを特徴とするものである。ここで、ウレタン系樹脂とはウレタン樹脂と他の樹脂(エポキシ、アクリル、フェノール等)との混合物を表す。このようにして得られた皮膜は、低速摺動成形(10mm/sec以下)に対しては有効であるが、プレス成形等の高速摺動成形(500mm/sec前後)では皮膜剥離が生じるため、目標とした高潤滑性は達成できなかった。

(3)に開示された公報は、亜鉛又は亜鉛系めっき鋼板上に特定のクロメート層を設け、さらにその上に複合リン酸アルミ、クロム酸塩系の防錆顔料、ポリオレフィンワックス、二硫化モリブデン、シリコーン樹脂、末端アミノ化ウレタン変性エポキシ樹脂からなる複合クロメート皮膜を形成させることを特徴とする二層クロメート処理鋼板に関するものである。この皮膜は自己架橋型の末端アミノ化ウレタン変性エポキシ樹脂を使用しているため、架橋剤がなくても比較的安定した性能を得ることができるが、目標とした性能レベルには達しなかった。

(4)に開示された公報は、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びアクリル樹脂から選ばれる樹脂と硬化剤成分であるアミノ樹脂又はポリイソシアネートからなる樹脂組成物に導電性物質、クロム化合物及び潤滑性物質を配合してなることを特徴とするものである。このようにして得られた皮膜では、皮膜自身の耐摩耗性が十分でないため、目的とした高速摺動時の耐傷つき性を達成することはできなかった。

(5)に開示された公報は、ポリエステル樹脂と架橋剤に平均分子量2000

～8000のポリエチレン系ワックスを含有する皮膜を鋼板表面上に形成させることを特徴とするものである。このようにして得られた皮膜は、皮膜自身の加水分解性が十分でないため、目標とした性能レベル（耐食性、塗装密着性）を達成することができなかった。

（6）に開示された公報は、分子内に活性水素を有するウレタン系樹脂、常温架橋型エポキシ系樹脂、球形ポリエチレンワックス及び鎖状コロイダルシリカを含有する皮膜を鋼板表面上に形成させることを特徴とするものである。この皮膜に使用されるウレタン樹脂には規定がなく、できた皮膜の性能が目標とした性能レベルに達し得ないものが数多く見られた。

従って、現状では強加工時の耐傷つき性が良好で、かつ、耐食性、塗装密着性も優れた水系塗料組成物は得られていないのである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこれらの従来技術の抱える前記問題点を解決するためのものであり、強加工時の耐傷つき性を有し、かつ、耐食性、塗装密着性に優れた高機能性表面処理板の水系潤滑性塗料組成物を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、従来技術の抱える上記問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定構造の水系ウレタン樹脂と硬化剤とシリカとポリオレフィンワックスとを含む水系金属表面処理組成物を用いるのが好ましいことを見出し本発明を完成するに至った。

即ち、（a）樹脂骨格中にビスフェノール骨格とカルボキシル基を含有し、かつ、平均分子量が3000以上の水系ウレタン樹脂で、該樹脂合成時のイソシアネートの反応に係わる窒素含有率が2～13重量%の範囲であり、かつ、該樹脂合成時のイソシアネートの反応に係わる窒素元素中のウレア結合に係る窒素元素の比であるウレア結合の窒素／イソシアネートの反応に係わる窒素が10／100～90／100の範囲にある水系ウレタン樹脂と、（b）硬化剤と、（c）シリカと、（d）ポリオレフィンワックスとを含有し、かつ、全固形分重量（e）

に対する (a) + (b) の固形分重量%が 50 ~ 95 %、(a) の骨格中に含まれるカルボキシル基の当量に対する (b) 中の官能基の当量比が 0.10 ~ 1.00、(e) に対する (c) の固形分重量%が 3 ~ 40 %、および (e) に対する (d) の固形分重量%が 2 ~ 30 %であることを特徴とする耐傷つき性に優れた潤滑皮膜形成用水系金属表面処理組成物を提供する。

本発明の水系ウレタン樹脂の窒素含有率は、より好ましくは 5 ~ 10 重量%の範囲である。本発明の表面処理組成物において、前記硬化剤は、エポキシ基又はイソシアネート基から選ばれる少なくとも一種の官能基を有していることが好ましい。本発明の表面処理組成物において、前記水系ウレタン樹脂中のカルボキシル基の量が、該樹脂固形分当りの酸価換算で 10 ~ 50 のものが好ましい。本発明の表面処理組成物において、前記ポリオレフィンワックスのケン化価が 30 以下又は 0 であり、かつ、分岐構造のものが好ましい。本発明の表面処理組成物において、前記ポリオレフィンワックスの平均粒径は 0.1 ~ 7.0 μm が好ましい。

【0008】

以下に本発明の内容を詳しく説明する。

本発明の第 1 の特徴は、ベース樹脂として適切な種類の樹脂を一定重量比で配合させることにある。樹脂としては、密着性、伸び、せん断強度、耐食性、耐摩耗性、耐薬品性のバランスのとれた成分にする必要がある。これらの性能を満足するためには、本発明の樹脂の使用が好ましい。本発明者らは、すでにウレタン樹脂とエポキシ樹脂を配合しかつ特定のワックスを配合することにより強度の加工性と耐食性を得ることを達成していたが、さらに鋭意研究の結果、ウレタン樹脂の構造を特定することにより、特に優れた性能を発揮することを見出した。

【0009】

高加工性と高耐食性を達成するためには、塗膜の強度と伸びのバランスが取れていることが重要である。平均分子量が 3000 以上のウレタン樹脂と、硬化剤とを使用することで、低分子量同士の樹脂の架橋によって生成した皮膜よりも基本的な物性を制御し易く、かつ、乾燥皮膜重量で 0.3 ~ 5.0 g/m^2 の薄膜でも、均一な物性が得られ易いことを見出した。なお、低分子量のウレタン樹脂

とは、各種イソシアネート系の硬化剤を含むものをいう。

【0010】

本発明の表面処理組成物に使用する水系ウレタン樹脂の骨格となるビスフェノール骨格としては、メチレンビスフェノール、エチリデンビスフェノール、ブチリデンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール、及びこれらのアルキレンオキサイド（プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等）付加物、あるいはビスフェノール骨格を有するエポキシ樹脂と有機アミンとの反応によって得られるエポキシ変性ポリオールが挙げられる。この骨格を樹脂中に取り込むことにより、耐食性、密着性等が大幅に改善される。なお、アルキレンオキサイドの付加モル数に関しては特に限定するものではないが、0もしくは10以下が好ましい。10を越える場合は、グリコールの分子量が大きくなりすぎるため、得られる樹脂皮膜の親水性が強くなり、耐食性や塗装密着性が低下する。また、有機アミンとしては、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、及びメチルエタノールアミンが挙げられる。

【0011】

また、本発明で使用される水系ウレタン樹脂には、ビスフェノール骨格を有するポリオールの他にポリエステルポリオール化合物及びポリエーテルポリオールを骨格として併用してもよい。ポリエステルポリオールの化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリッコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の低分子量のポリオールとコハク酸、グルタミン酸、アジピン酸、セバチン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、等の多塩基酸との反応によって得られる末端に水酸基を有するポリエステル化合物が挙げられる。また、ポリエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコー

ル、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、水添ピスフェノールA、トリメチロールプロパン、グリセリン等の低分子量のポリオールのエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド高付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン／プロピレングリコール等のポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリブタジエンポリオール等が挙げられる。

【0012】

本発明で使用する水系ウレタン樹脂は骨格中にカルボキシル基を含有していることが特徴である。カルボキシル基等の親水基を含有しない他のウレタン樹脂は親水性が不十分であるため、水系化することが出来ない。カルボキシル基を導入せずに水系化する方法としてスルホン酸塩を側鎖に導入する方法が知られているが、この方法ではスルホン酸塩の親水性が強すぎるために得られる皮膜の耐水性が低下する。また、乳化剤を使用して強制的に水系化する方法も知られているが、使用する活性剤は一般的に親水性が強いために得られる皮膜の耐水性が低下する。このため、樹脂骨格中にカルボキシル基を含有させ、これをアンモニア、トリエチルアミン等のアルカリで中和して自己乳化させる方法が好ましい。カルボキシル基の量は、ウレタン樹脂固形分当りの酸価換算で10～50の範囲にあることが適切である。この酸価が10未満の場合、密着性が不十分で加工性及び耐食性が劣る。一方、酸価が50を越える場合、耐水性、耐アルカリ性が劣るため耐食性が低下する。なお、水系ウレタン樹脂にカルボキシル基の導入方法については特に規定するものではないが、一般的にジメチロールアルカン酸（例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸等）が使用されるケースが多い。

【0013】

本発明に使用される水系ウレタン樹脂は、該樹脂合成時のイソシアネートの反応に係わる窒素含有率が2～13重量%の範囲であることが特徴である。より好ましくは5～10重量%の範囲である。窒素含有率が2重量%未満である場合は、水系ウレタン樹脂中のイソシアネートとの反応に係わる結合の濃度が低下する

ため、ウレタン樹脂特有の優れた耐摩耗性が低下する。一方、窒素含有率が 13 重量%を越える場合は、水系ウレタン樹脂中のイソシアネートとの反応に係わる結合の濃度が高くなり過ぎて、得られる皮膜が脆くなり、素材の塑性変形による伸びに追随しきれなくなり、皮膜が損傷して耐食性や塗装密着性が低下する。

【0014】

また、本発明に使用される水系ウレタン樹脂のもうひとつの大きな特徴として、該樹脂合成時のイソシアネートの反応に係わる窒素元素中のウレア結合に係わる窒素元素の比であるウレア結合の窒素／イソシアネートの反応に係わる窒素が $10/100 \sim 90/100$ の範囲にあることが挙げられる。より好ましくは $40/100 \sim 80/100$ の範囲である。該比率が $10/100$ 未満である場合は、高速摺動時すなわち高温での抗張力が不十分であるために皮膜剥離を伴い、耐傷つき性が低下する。一方、該比率が $90/100$ を超える場合は、皮膜が硬過ぎて素材の塑性変形による伸びに追随しきれなくなり、皮膜が損傷して耐食性や塗装密着性が低下する。なお、ウレア結合を樹脂骨格中に導入する方法としては、ウレタンプレポリマー合成時にイソシアネート基とアミノ基とを反応させる方法、末端イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと水とを反応させる方法などが知られているが、本発明では特に限定するものではない。ここで、使用されるアミノ基を有する化合物としては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノシクロヘキシルメタン、ピレラジン、2-メチルピレラジン、イソホロンジアミン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸、ジヒドラジド、及びフタル酸、ジヒドラジド等が挙げられる。なお、本発明に用いる水系ウレタン樹脂成分は、結果的にウレア結合の窒素／イソシアネートの反応に係わる窒素の比が $10/100 \sim 90/100$ の範囲であれば、所定の分子量で樹脂骨格中にビスフェノール骨格とカルボキシル基を有する 2 種以上の樹脂原料を使用してもかまわない。

【0015】

水系ウレタン樹脂に硬化剤を併用しない場合は、架橋が不十分となり耐食性及び耐溶剤性が劣るので、本発明では硬化剤を配合している。硬化剤としては、エ

ポキシ系化合物、オキサゾリン系化合物、アジリジン系化合物、イソシアネート化合物等が使用できる。しかし、より優れた耐食性と耐溶剤性を得るためには硬化剤として水分散型もしくは水溶性のエポキシ樹脂又はイソシアネート化合物を用いることがより好ましい。その他の硬化剤は、アクリルあるいはエステル等の成分を骨格としている場合が多く、得られる皮膜物性が前記成分の影響を受けるため、耐食性や塗装密着性が低下する場合があるので好ましくない。例えば硬化剤としてエポキシ樹脂を用いると、末端のエポキシ基が反応性に富んでいるため架橋反応が容易となる。また、イソシアネート化合物を用いると、末端のイソシアネート基が反応することにより分子中の架橋密度が上がり、この結果、引っ張り強度、耐溶剤性、耐熱性等が向上するものと考えられる。これらの硬化剤の中では、特に、ビスフェノール骨格を有するエポキシ樹脂が好適である。

【0016】

硬化剤の配合量は、水系ウレタン樹脂の骨格中に含まれるカルボキシル基に対する硬化剤中の官能基の割合が0.10～1.00とするのが好ましい。より好ましくは、0.30～1.00である。この割合が0.10未満では硬化剤の配合効果が乏しく、1.00を超える量では本発明の樹脂の特性を十分に発揮することができず、また、水系ウレタン樹脂と未反応である架橋剤が残存して可塑剤的役割をするため、耐食性及び耐溶剤性が低下する。

硬化剤の全固形分重量に対する固形分重量%は30%以下で有ることが好ましい。30%を超える量を配合すると、水系ウレタン樹脂本来の性能を引き出すことができず、耐食性、塗装密着性等の性能が低下する。なお、プレス成形に代表される絞り加工やしごき加工等の強加工時には摺動面が100℃以上になるため、架橋後の皮膜のTgとして40～150℃の範囲になるものを使用することが好ましい。架橋後の皮膜のTgが40℃未満では、高速摺動時すなわち高温での抗張力が不十分であるために皮膜剥離を伴い、耐傷つき性が低下する。一方、架橋後の皮膜のTgが150℃以上では、皮膜が硬くなり過ぎて素材の塑性変形による伸びに追随しきれなくなり、皮膜が損傷して耐食性や塗装密着性が低下するものである。

【0017】

本発明の水系塗料組成物においては、全固形分重量（e）に対する（a）+（b）の固形分重量％は50～95％とするのが好ましい。より好ましくは55～75％である。50％未満ではバインダー効果が不十分なため目的とする耐食性が得られない。また、95％を越える場合も目的とする耐食性及び耐傷つき性が得られない。

【0018】

次に、本発明の水系金属表面処理組成物は、耐食性の向上のためシリカ（SiO₂）を全固形分重量％に対して3～40％配合している。より好ましくは10～30％である。全固形分重量に対するシリカの固形分重量％が3％未満では耐食性の向上効果が小さく、40％を超える量では、樹脂のバインダー効果が小さくなり耐食性が低下する。また、シリカの粒径については、3～30nmが適切である。平均粒径が3nm未満または30nmを越える場合には、目的とした耐食性及び塗装密着性を得ることができない。なお、シリカの種類としては、液相コロイダルシリカ及び気相シリカがあるが、本発明においては特に限定するものではない。

【0019】

一般的に金属表面処理組成物に潤滑添加物を添加すると潤滑性能は向上するが、従来から潤滑成分として使用されている黒鉛や二硫化モリブデン等の潤滑剤では、環境保全及び工程短縮化による成形加工後の脱脂工程の省略等の問題点を解決することはできない。このため、本発明では潤滑成分として、水系塗料組成物の全固形分重量（e）に対して2～30重量％含有することが好ましい。より好ましくは10～25重量％である。また、前記ポリオレフィンワックスはケン化価が0又は30以下のもので、かつ、分岐構造のものが好ましい。ポリオレフィンワックスの配合量が、2重量％未満では成形加工性向上効果が小さく、30重量％を超える量では、成形加工時にプレス装置やその周辺にワックスが飛散するため、作業環境上好ましくなく、耐食性も低下する。ワックスのケン化価が30を越える場合は、極性が大きく樹脂に相溶し易いため、成膜時に樹脂表面に存在し難くなるため、高度な加工性能レベルが必要である場合には適切とはいえない。より好ましいのは樹脂との相溶性のより小さいエステル結合を持たないケン化

価が0のワックスである。また、ワックスの平均粒径は、 $0.1 \sim 7.0 \mu\text{m}$ が好ましい。平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合は加工性が不十分である。 $7.0 \mu\text{m}$ を超える場合は、固体化したワックスの分布が不均一となるため好ましくない。又、ワックスの融点としては、 $110 \sim 160^\circ\text{C}$ のものが好ましい。プレス成形時には板表面の温度が 100°C 以上に達するため、ワックスの融点が 110°C 未満では十分な潤滑性を得ることができず、逆に、ワックスの融点が 160°C を越えると成形加工時にワックスの持つ潤滑性が発揮されない。ワックスの粒子の形状トシテハ、真球状のものが高度の加工性を得るためにはより好ましい。

【0020】

なお、本発明の表面処理組成物中には、被塗面に均一な皮膜を得るためには濡性向上剤と呼ばれる界面活性剤や増粘剤、溶接性の向上のための導電性物質、意匠性向上のための着色顔料等を添加することもできる。

【0021】

本発明の水系金属表面処理組成物を塗布する素材としては、冷延鋼板、亜鉛系めっき鋼板またはステンレス鋼板が挙げられる。また、耐食性を向上させるために下地処理を行うのが好ましい。この下地処理としては公知のクロメート処理またはリン酸塩処理が適切である。これらの下地皮膜の上に当該表面処理組成物を塗布乾燥して、耐傷つき性、耐食性、耐溶剤性等の性能を加味し、 $0.3 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ の皮膜を形成させるのが好ましい。塗布方法としては、ロールコート法、浸漬法、静電塗布法等があるが、本発明では特に限定するものではない。

【0022】

【実施例】

以下、本発明の実施例を比較例とともに挙げ、本発明を具体的に説明する。

1、試験片の作成

(1-1) 供試材

下記に示した市販の素材を供試材として使用した。

両面電気亜鉛めっき鋼板 (EG) : 板厚 = 0.8 mm

目付け量 = $20/20 (\text{g/m}^2)$

冷延鋼板 (SPCC)

: SPCC材、板厚 = 0.8 mm

(1-2) 脱脂処理

供試材をシリケート系アルカリ脱脂剤のファインクリーナー 4336 (商標: 日本パーカライジング (株) 製) で脱脂処理した。(濃度 = 20 g/l、温度 = 60℃、2分スプレー)

(1-3-1) 下地クロメート処理

EG材のクロメート皮膜形成は、ジnkロム 3367 (商標: 日本パーカライジング (株) 製) でスプレー処理 (浴温度 = 50℃、時間 = 10秒) を行い、水洗後 220℃の雰囲気温度 (鋼板到達板温 = 100℃) で10秒間乾燥した。クロム付着量は 50 mg/m²である。

(1-3-2) 下地リン酸亜鉛処理

リン酸亜鉛皮膜形成は、パルボンド L 3020 (商標: 日本パーカライジング (株) 製) で浸漬処理 (浴温度 = 45℃、時間 = 2分) を行い、水洗後風乾した。皮膜重量は 2.0 g/m²である。

(1-4) 水系金属表面処理組成物の塗布

表-2に示す水系金属表面処理組成物をパーコーターで塗布し、320℃の雰囲気温度 (鋼板到達板温 = 160℃) で15秒間乾燥した。(目標付着量 = 1.0 g/m²)

【0023】

2. 塗装板性能試験

(2-1) 耐食性

JIS-Z 2731による塩水噴霧試験を400時間行い、白錆発生状況を観察した。

[評価基準]

◎ = 錆発生が全面積の3%未満

○ = 錆発生が全面積の3%以上10%未満

△ = 錆発生が全面積の10%以上30%未満

× = 錆発生が全面積の30%以上

【0024】

(2-2) 加工後耐食性

100mmφの直径のブランク板を使用し、ポンチ径=50mmφ、しわ押さえ圧1Ton、深絞り速度30m/分の条件で高速円筒深絞り試験を実施した。この時の絞り比は2.00である。

[評価基準]

◎=錆発生が全面積の3%未満

○=錆発生が全面積の3%以上10%未満

△=錆発生が全面積の10%以上で性能劣化なし

×=錆発生が全面積の10%以上で性能劣化あり

【0025】

(2-3) 高速耐傷つき性

115mmφの直径のブランク板を使用し、ポンチ径=50mmφ、ダイス径52mmφ、しわ押さえ圧1Ton、深絞り速度30m/分の条件で高速円筒深絞り試験を実施した。この時の絞り比は2.30である。

[評価基準]

◎=絞り比=2.40まで絞り抜け、外観良好

○=絞り比=2.40まで絞り抜け、外観不良

△=絞り比=2.35まで絞り抜け

×=絞り比=2.30まで絞り抜け

【0026】

(2-4) 低速耐傷つき性

試験板を30mm幅に切断し、先端半径0.5mm、成形高さ4mm、圧着荷重0.5Ton、引き抜き速度240mm/minでドロビーボード試験を行い、その外観を評価した。

[評価基準]

◎=皮膜損傷無し

○=皮膜損傷部分が全体の摺動部分の5%未満

△=皮膜損傷部分が全体の摺動部分の5%以上、20%未満

×=皮膜損傷部分が全体の摺動部分の20%以上

【0027】

(2-5) 塗装密着性

メラミンアルキッド系塗料（商標：アラミック#1000、関西ペイント（株）製）を焼きつけ乾燥後の膜厚が $25\mu\text{m}$ になるように塗布して 125°C で20分間焼き付け、24時間後に沸騰水に2時間浸漬し、さらに24時間後に評価を行った。塗料密着評価方法はJIS-K5400により描画、ゴバン目エリクセン、衝撃の各試験を行い、これらの総合評価により評価した。

[評価基準]

◎＝塗膜剥離面積、0%

○＝塗膜剥離面積、0～1%

△＝塗膜剥離面積、1～10%

×＝塗膜剥離面積、10%以上

【0028】

3. 試験結果

表-1に水系金属表面処理組成物の成分一覧、表-2に水系金属表面処理組成物の水準一覧、を示し、実施例と比較例を説明する。

【0029】

表-3の実施例1～10は亜鉛系めっき鋼板にクロメート処理、冷延鋼板にリン酸塩処理を行った後に、本発明の水系金属表面処理組成物（表-2のNo. 1～9）を塗布後乾燥して皮膜を形成させたものである。耐食性、加工部耐食性、耐傷つき性、塗装密着性の各性能がいずれも良好である。一方、本発明とは異なる表-2のNo. 10～20の水系金属表面処理組成物を用いた比較例11～22では、耐食性、加工部耐食性、耐傷つき性、塗装密着性とも劣っている。

【0030】

【発明の効果】

本発明の水系金属表面処理組成物を亜鉛めっき鋼板等の表面に塗布することにより、強加工時の耐傷つき性、塗装密着性の優れた皮膜が得られるのである。

【0031】

【表1】

表-1. 水系金属表面处理組成物の成分一覧

1-1) 水系ウレタン樹脂

		A	B	C
平均分子量		30000	50000	10000
窒素含有率 ^{※1}		7.6%	6.3%	5.2%
ウレア結合/窒素 ^{※2}		50/100	70/100	20/100
ポリ オ ー ル	エーテル系	ビスフェノールA	ビスフェノールF + 1,6-ヘキサジオール	P T M G ^{※3}
	エステル系	1,6-ヘキサジオール + イソフタル酸	1,6-ヘキサジオール + アジピン酸	ビスフェノールA + コハク酸
固形分換算の酸価		16	20	40
固形分濃度		35%	30%	32%
請求範囲 ^{※3}		○	○	○

		D	E	F
平均分子量		2500	10000	20000
窒素含有率 ^{※1}		4.5%	15.0%	1.0%
ウレア結合／窒素 ^{※2}		40/100	80/100	55/100
ポリ オ ー ル	エーテル系	ビスフェノールA	ビスフェノールA + ジエチレングリコール	ビスフェノールA
	エステル系	ジエチレングリコール+		PTMG ^{※3} +
		アジピン酸	なし	アジピン酸
固形分換算の酸価		40	30	22
固形分濃度		32%	37%	35%
請求範囲 ^{※3}		×(分子量)	×(窒素含有率)	×(窒素含有率)

		G	H	I
平均分子量		10000	20000	50000
窒素含有率 ^{※1}		4.0%	10.0%	8.2%
ウレア結合／窒素 ^{※2}		4/100	95/100	55/100
ポリ オ ー ル	エーテル系	ビスフェノールA	ビスフェノールA	PTMG ^{※4}
	エステル系	1,6-ヘキサジオール+	1,4-ブタンジオール+	ジエチレングリコール+
		イソフタル酸	アジピン酸	アジピン酸
固形分換算の酸価		28	14	20
固形分濃度		37%	35%	30%
請求範囲 ^{※3}		×(ウレア結合比)	×(ウレア結合比)	×(ビスフェノール無)

		※5 J	K	L (A/E=1/1)
平均分子量		40000	10000	20000
窒素含有率 ^{※1}		6.2%	9.5%	11.8%
ウレア結合/窒素 ^{※2}		30/100	40/100	27/100
ポリ オール	エーテル系	ビスフェノールA + トリメチロールプロパン	ビスフェノールA	ビスフェノールA
	エステル系	ジエチレングリコール + アジピン酸	1,6-ヘキサジオール + 水添ビスフェノールA	1,6-ヘキサジオール + イソフタル酸
固形分換算の酸価		0	70	22
固形分濃度		32%	38%	36%
請求範囲 ^{※3}		× (酸価)	× (酸価)	○

※1：樹脂合成時のイソシアネートの反応に係わる窒素元素の水系ウレタン樹脂に対する割合

※2：水系ウレタン樹脂中のウレア結合に係わる窒素元素/水系ウレタン樹脂の窒素元素

※3：本発明に使用できる水系ウレタン樹脂は○印、本発明に適していない水系ウレタン樹脂には×印で示し、その理由を（ ）内に記載した。

※4：分子量1000のポリテトラメチレングリコール

※5：水分散できなかった。

1-2) 硬化剤

	a	b	c
官能基の種類	エポキシ基	イソシアネート基	オキサゾリン環
※6 官能基当量	200	200	1100
固形分濃度	50%	20%	40%
※7 請求範囲	○	○	△

※6：官能基当量＝固形分濃度／有効官能基数

※7：請求項3を満たす硬化剤を○印、請求項1のみを満たす硬化剤を△印で示した。

1-3) シリカ

	ア	イ	ウ
タイプ	液相コロイド	気相シリカ	液相コロイド
平均粒径	20nm	12nm	40nm
分散液固形分濃度	20%	20%	20%

上記シリカは、すべて請求範囲を満たしている。

1-4) ポリオレフィンワックス

	1	2	3
タイプ	低密度ポリエチレン	高密度ポリエチレン	低密度ポリエチレン
ケン化価	0	10	40
平均粒径	2.0 μ m	10.0 μ m	1.0 μ m
融点	115℃	132℃	112℃
固形分濃度	40%	40%	35%
請求範囲 ^{※8}	○	△(粒径)	△(ケン化価)

※8: 請求項5および6を満たしているポリオレフィンワックスには○印、

請求項1は満たしているが、請求項5または6を満たしていない

ポリオレフィンワックスには△印で示し、その理由を()内に記載

【0032】

【表 2】

表 2. 水系金属表面処理組成物の水準

2-1) 実施例の組成

		水系金属表面処理組成物の固形分組成 **					
		ベース樹脂				シリカ (c)	ポリ オレフィン ワックス (d)
		ウレタン (a)	架橋剤 (b)	架橋剤の配合比			
				(a)+(b) (e)	官能基**		
実 施 例	1	A (57)	a (3)	60	0.93	ア(25)	1 (15)
	2	B (56)	a (4)	60	1.00	ア(25)	1 (15)
	3	C (62)	a (8)	70	0.91	ア(15)	1 (15)
	4	A (68)	b (2)	70	0.53	ア(15)	1 (15)
	5	A (52)	c (8)	60	0.56	ア(25)	1 (15)
	6	A (64)	a (1)	65	0.28	イ(20)	1 (15)
	7	C (44)	c (26)	70	0.84	ウ(15)	1 (15)
	8	A (62)	a (3)	65	0.85	ア(20)	2 (15)
	9	A (58)	a (2)	60	0.62	ア(25)	3 (15)
	10	L (58)	a (2)	60	0.46	ア(25)	1 (15)
比 較 例	11	D (53)	a (7)	60	0.93	ア(25)	1 (15)
	12	E (56)	b (4)	60	0.69	ア(25)	1 (15)
	13	F (68)	a (2)	70	0.39	ア(15)	1 (15)
	14	G (67)	b (3)	70	0.47	ア(15)	1 (15)
	15	H (63)	a (2)	65	0.65	イ(20)	1 (15)
	16	I (68)	b (2)	70	0.60	ア(15)	1 (15)
	17	K (52)	a (13)	65	1.00	ア(20)	1 (15)
	18	A (60)	—	60	0	ウ(25)	1 (15)
	19	B (58)	a (7)	65	1.62	ア(20)	2 (15)
	20	A (79)	a (4)	83	0.89	ア(2)	3 (15)
	21	A (48)	a (2)	50	0.74	ア(45)	1 (5)
	22	A (75)	a (4)	79	0.94	イ(20)	1 (1)
	23	A (48)	a (2)	50	0.74	ウ(15)	1 (35)

* 8 : () の数値は、全固形分 (e) に対する配合固形分重量%

* 9 : 水系ウレタン樹脂中のカルキシル基に対する架橋剤中の官能基の割合

【0033】

【表 3】

表-3. 性能一覧表

		素材	下地		水系組成物		塗布板性能				
			種類	付着量 (g/m ²)	種類	付着量 (g/m ²)	耐食 性	加工 部耐 食性	高速 耐傷 性	低速 耐傷 性	塗装 密着 性
本 発 明	1	E G	クメート	0.05	1	1.0	◎	◎	◎	◎	◎
	2	↑	↑	↑	2	↑	◎	◎	◎	◎	◎
	3	↑	↑	↑	3	↑	◎	◎	○	◎	◎
	4	↑	↑	↑	4	↑	◎	◎	◎	◎	◎
	5	↑	↑	↑	5	↑	◎	◎	◎	◎	◎
	6	↑	↑	↑	6	↑	◎	◎	◎	◎	◎
	7	↑	↑	↑	7	↑	◎	○	○	◎	○
	8	↑	↑	↑	8	↑	◎	◎	◎	◎	◎
	9	↑	↑	↑	9	↑	◎	◎	◎	◎	○
	10	↑	↑	↑	10	↑	◎	◎	○	◎	○
比 較 例	11	↑	↑	↑	1	0.5	○	○	○	○	◎
	12	↑	↑	↑	↑	3.0	◎	◎	◎	◎	◎
	13	SPCC	リソ酸塩	2.00	1	1.0	◎	◎	◎	◎	◎
	14	E G	クメート	0.05	11	↑	△	×	×	×	×
	15	↑	↑	↑	12	↑	△	×	×	△	×
	16	↑	↑	↑	13	↑	△	×	×	○	×
	17	↑	↑	↑	14	↑	△	△	△	△	△
	18	↑	↑	↑	15	↑	×	×	×	×	×
	19	↑	↑	↑	16	↑	△	×	×	△	△
	20	↑	↑	↑	17	↑	△	×	×	×	×
	21	↑	↑	↑	18	↑	×	×	×	×	×
	22	↑	↑	↑	19	↑	△	△	×	×	△
	23	↑	↑	↑	20	↑	×	×	×	×	△
	24	↑	↑	↑	21	↑	△	×	×	△	△
	25	↑	↑	↑	22	↑	△	×	×	×	△
	26	↑	↑	↑	23	↑	△	△	△	○	△
	27	SPCC	リソ酸塩	2.00	11	↑	△	△	△	△	×

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】耐傷つき性に優れた潤滑樹脂皮膜形成用水系金属表面处理組成物を提供する。

【解決手段】(a)樹脂骨格中にビスフェノール骨格とカルボキシル基を含有し、かつ、平均分子量が3000以上水系ウレタン樹脂で該樹脂合成時のイソシアネートの反応に係わる窒素含有率が2～13重量%の範囲であり、かつ、該樹脂合成時のイソシアネートの反応に係わる窒素元素中のウレア結合に係る窒素元素の比であるウレア結合の窒素／イソシアネートの反応に係わる窒素が10／100～90／100の範囲にある水系ウレタン樹脂と、(b)硬化剤と、(c)シリカと、(d)ポリオレフィンワックスとを含有し、かつ、全固形分重量(e)に対する(a)+(b)の固形分重量%が50～95%、(a)の骨格中に含まれるカルボキシル基の当量に対する(b)中の官能基の当量比が0.10～1.00、(e)に対する(c)の固形分重量%が3～40%、および(e)に対する(d)の固形分重量%が2～30%であることを特徴とする耐傷つき性に優れた潤滑皮膜形成用水系金属表面处理組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229597]

1. 変更年月日 1990年 8月15日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋1丁目15番1号
氏 名 日本パーカライジング株式会社
